TITLE:

Relaxation Process in KD_2Po_4 near critical temperature

AUTHOR(S):
吉光, 浩二

CITATION:
吉光, 浩二. Relaxation Process in KD_2Po_4 near critical temperature. 物性研究 1967, 9(1): 1-20

ISSUE DATE:
1967-10-20

URL:
http://hdl.handle.net/2433/86101

RIGHT:

京都大学学術情報リポジトリ
KURENAI 紅
Kyoto University Research Information Repository

Relaxation Process in KD_2Po_4 near critical temperature

吉　光　浩　二　（京大理）

（9月9日受理）

§1. Introduction

強誘電体に於ける Relaxation process は色々の物質について調べられているが Mason[(1)] は Rochelle 塩について hydrogen bond 上の double minimum potential の中を平均の内部 field を受けながら運動する proton に対して，$T \to T_c$ のとき relaxation time $\tau \to \infty$ となる Debye type の single relaxation process を得た。しかし Akao − Sasaki[(2)] の Rochelle 塩についての実験による複素誘電率 $\epsilon = \epsilon_1 - i\epsilon_2$ の Cole − Cole plot は Debye type から予想される円弧則から $T \to T_c$ につれてずれ，円弧の中心のずれを表わす角度 α が $T \to T_c$ につれ次才に大きくなることを示している。このことは monodispersion より，むしろ polydispersion を示している。

更に Hill − Ichiki[(3)] は T. G. S. 及び KD_2PO_4 について，その実験結果を α を物質定数とすると複素誘電率 ϵ が

$$\epsilon = \frac{C}{T-T_c}\left[f(\nu\tau_0) + ig(\nu\tau_0)\right], \quad \tau_0 = \frac{1}{\alpha(T-T_c)}$$

のように frequency ν と τ_0 の積に依存する物質に不変な関数 f(x)と g(x) で整理出来ることを示し，それを次のような τ についての Gauss 分布

$$y(\tau) = \frac{2C\alpha}{\sqrt{\pi}} e^{-(\tau/\tau_0)^2}, \quad \tau_0 = \frac{1}{\alpha(T-T_c)}$$

によって説明した。しかし，それらのかなり良い一致にもかかわらず，尚 systematic なずれが見られ，分布関数についても高温で分布が $\tau = 0$ に集中する点で物理的にも疑問がある。

最近 Nishikawa[(4)] は fluctuation の non linear effect を考慮

して polydispersive な現象を議論し，又 Kawasaki − Yamada[5] は long range interaction を持つ Ising systen で force range の逆数 r について展開し，polydispersive な効果を議論している。

そこで我々は Tokunaga − Matsubara[6] によって詳細に調べられた KD_2PO_4 について dipole の shoat range correlation によって relaxation time がどのように分布するかを調べることを目的として，そこで使われている model を用いて cluster 近似を簡単な time dependent problem に拡張する。これは又 Mason の理論の簡単な拡張にもなっている。

§ 2. Formulation

結晶構造はよく知られているように Fig. 1 のような c 軸に垂直な面に対する projection を持つ。

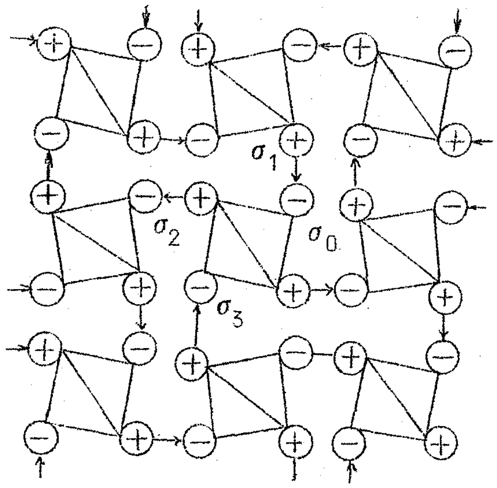

Fig. 1 c面への projection。⧅は PO_4 基，⊕⊖は可能な二つの protonの位置。$\sigma_j = 2S_j^z$

$\sigma_j = 2S_j^z$

double minimum potential を持つ各 hydrogen bond 上の proton の位置を Ising 変数 S_j^z $(=\pm\frac{1}{2})$ で表わすと Tokunaga − Matsubara の model によると tunneling のないときの Hamiltonian は

$$H = -\frac{1}{2}\sum_{ij} J_{ij} S_i^z S_j^z \qquad (2-1)$$

で，J_{ij} は i 及び j site の spin が反平行のときの energy $V_{ij}(+-)$ と平行のときの $V_{ij}(++)$，$V_{ij}(--)$ を用いて

$$J_{ij} = 2V_{ij}(+-) - V_{ij}(++) - V_{ij}(--) \qquad (2-2)$$

と表わされる。

更に interaction を nearest neighbour に限ると，二種類の interaction U と V が存在する。（Fig. 2参照）

この model に従って system の dynamical な性質を調べるのであるが，ここでは Suzuki[7] によって提案された time dependent Bethe 近似を少し modify した cluster 近似を用いる。

このため Fig. 2 のような一つの PO_4 基を囲む 4 − spin cluster を取り，cluster 外からの影響は平均の field $\overline{E}(t)$ で考慮する。

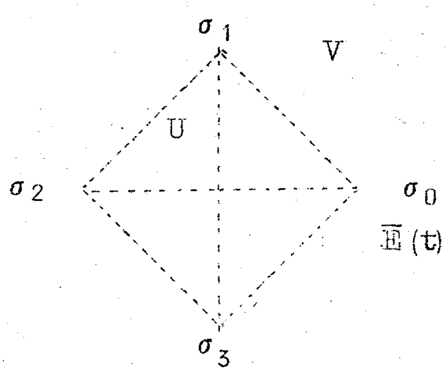

Fig. 2　4 spin cluster
点線は相互作用 U，V。
$\overline{E}(t)$ は内部 field。

従って cluster に対する effective Hamiltonian は

$$H^{(4)}_{eff} = -U\,(S^z_0 S^z_2 + S^z_1 S^z_3) - V\,(S^z_0 S^z_1 + S^z_1 S^z_2 + S^z_2 S^z_3 + S^z_3 S^z_0) - \mu \overline{E}(t)\,(S^z_0 + S^z_1 + S^z_2 + S^z_3) \qquad (2-3)$$

但し μ は KD_2PO_4 に付随した dipole moment．$\overline{E}(t)$ は spin に働く static 及び time dependent な内部 field で各 S^z_j ($j = 0.1.2.3$) に対して同じとする。

次に内部 field を self − consistent に決めるために唯一つの spin S^z_0 に注目し，それが平均の field $\overline{E}^*(t)$ のもとで運動しているとし，その effective Hamiltonian を

$$H^{(1)}_{eff} = -\mu \bar{E}^{*}(t)\, S^{z}_{0} \tag{2-4}$$

とする。ここで結晶構造を考慮して次のように仮定する。

$$\bar{E}^{*}(t) = 2\bar{E}(t) \tag{2-5}$$

これは唯一つの spin S^{z}_{0} は6個の interaction を，cluster 内の spin S^{z}_{j} は3個の interaction を effective field で置換えるからである。但し外場 E を考える場合にはもちろん両者に共通である。

§3. Eguation of mation for the cluster

Time dependent problem の出発点として Glauber[8] およびその拡張[9] である次の master equation をとる

$$-\frac{d}{dt}P(\sigma_1 \cdots \sigma_N t) = -\sum_j W_j(\sigma_j\{\sigma\})\, P(\sigma_1 \cdots \sigma_N t) + \sum_j W_j(-\sigma_j\{\sigma\}')\, P(\sigma_1 \cdots \sigma_j \cdots \sigma_N t) \tag{3-1}$$

$$W_j(\sigma_j\{\sigma\}) = \frac{\alpha}{2}\{1-\sigma_j \tanh\beta E_j\} \tag{3-2}$$

$$-\frac{d}{d\alpha t}\langle\sigma_1\sigma_2\cdots\sigma_n\rangle = \sum_{j=1}^{n}\langle\sigma_1\sigma_2\cdots\sigma_n[1-\sigma_j\,\mathrm{tann}\,\beta E_j]\rangle \tag{3-3}$$

但し $P(\sigma_1 \cdots \sigma_N t)$ は N 個の spin 系の分布関数を，$W_j(\sigma_j\{\sigma\})$ は configuration $\{\sigma_1 \cdots \sigma_N\}$ のもとで j−site の spin が σ_j から $-\sigma_j$ へとぶ transition probability を，$\alpha/2$ は高温に於けるその順を，E_j は σ_j に働く effective field で，外場 E のもとでの Hamiltonian が

$$H = -\frac{1}{2}\sum_{ij} J_{ij}\,\sigma_i\sigma_j - \mu E\sum_j \sigma_j \tag{3-4}$$

のとき

$$E_j = \sum_i J_{ij}\sigma_i + \mu E \qquad (3-5)$$

で与えられる。(3－3)は(3－1)より求めたn体の相関数に対する方程式で，<…>はP(σ_1・σ_Nt)での期待値を表わし，$\beta = {}^1\!/_{kT}$である。

まず4 Spin clusterに適用すると，(2－3)より

$$H^{(4)}_{eff} = -\frac{U}{4}(\sigma_0\sigma_2 + \sigma_1\sigma_3) - \frac{V}{4}(\sigma_0\sigma_1 + \sigma_1\sigma_2 + \sigma_2\sigma_3 + \sigma_3\sigma_0)$$

$$-\frac{\mu\overline{E}(t)}{2}(\sigma_0 + \sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3) \qquad (2-3')$$

$$\sigma_j = 2S^z_j$$

(3－5)の定義より，Spin σ_0 について

$$E_0 = \frac{U}{4}\sigma_2 + \frac{V}{4}(\sigma_1 + \sigma_3) + \frac{\mu\overline{E}(t)}{2} \qquad (3-6)$$

従って

$$\tanh\beta E_0 = \tanh[K\sigma_2 + K'(\sigma_1 + \sigma_3) + F]$$

$$= P\sigma_2 + Q(\sigma_1 + \sigma_3) + R\sigma_1\sigma_2\sigma_3 + L + M\sigma_2(\sigma_1 + \sigma_3)$$

$$+ N\sigma_1\sigma_3 \qquad (3-7)$$

但し

$$K = \frac{\beta U}{4},\quad K' = \frac{\beta V}{4},\quad F = \frac{\beta\mu\overline{E}(t)}{2}$$

$$\binom{P}{L} = \frac{1}{8}\{th(K+2K'+F) + 2\,th(K+F) + th(K-2K'+F)$$

$$\mp th(-K-2K'+F) \mp 2\,th(-K+F) \mp th(-K+2K'+F)\}$$

$$\binom{Q}{M} = \tfrac{1}{8}\{\, th(K+2K'+F) - th(K-2K'+F) \mp th(-K-2K'+F) \pm th(-K+2K'+F)\,\}$$

$$\binom{R}{N} = \tfrac{1}{8}\{\, th(K+2K'+F) - 2th(K+F) + th(K-2K'+F) \mp th(-K-2K'+F) \pm 2th(-K+F) \mp th(-K+2K'+F)\,\} \qquad (3-8)$$

但し，vector 記号（　）は復号の取り方の上下を表わす。注意することは，PQRは field F の偶関数で LMN は奇関数であり，Fについての展開は0次から，後者は才一次から始まる。

全く同様に，E_1，E_2 及び E_3 については，（3－7）で $\{\sigma_0, \sigma_1, \sigma_2, \sigma_3\}$ を cyclic に変えたもので，結局運動方程式は

$$-\frac{d}{d\alpha t}\langle\sigma_0\rangle = (1-P-2Q)\langle\sigma_0\rangle - R\langle\sigma_0\sigma_1\sigma_2\rangle - L - 2M\langle\sigma_0\sigma_1\rangle - N\langle\sigma_0\sigma_2\rangle$$

$$-\frac{d}{d\alpha t}\langle\sigma_0\sigma_1\sigma_2\rangle = -(2P+4Q+3R)\langle\sigma_0\rangle + (3-P-2Q)\langle\sigma_0\sigma_1\sigma_2\rangle - (2M+N) - 2(L+M+N)\langle\sigma_0\sigma_1\rangle - (L+2M)\langle\sigma_0\sigma_2\rangle$$

$$-\frac{d}{d\alpha t}\langle\sigma_0\sigma_1\rangle = -2(L+M+N)\langle\sigma_0\rangle - 2M\langle\sigma_0\sigma_1\sigma_2\rangle - 2Q + 2(1-P-R)\langle\sigma_0\sigma_1\rangle - 2Q\langle\sigma_0\sigma_2\rangle$$

$$-\frac{d}{d\alpha t}\langle\sigma_0\sigma_2\rangle = -2\cdot(L+2M)\langle\sigma_0\rangle - 2N\langle\sigma_0\sigma_1\sigma_2\rangle - 2P - 4Q\langle\sigma_0\sigma_1\rangle + 2(1-R)\langle\sigma_0\sigma_2\rangle$$

$$-\frac{d}{d\alpha t}\langle\sigma_0\sigma_1\sigma_2\sigma_3\rangle=-4(2M+N)\langle\sigma_0\rangle-4L\langle\sigma_0\sigma_1\sigma_2\rangle$$
$$-4R-8Q\langle\sigma_0\sigma_1\rangle-4P\langle\sigma_0\sigma_2\rangle+4\langle\sigma_0\sigma_1\sigma_2\sigma_3\rangle \tag{3-9}$$

但し cluster 内の各 Spin には同じ内部 field $\overline{E}(t)$ が働く空間的一様な場合（波数 $k=0$）を考えているので，1体，3体，4体では独立なもの一つ，2体では二つの相関関数しか考えない。

（3－9）で係数 P Q … N が内部 field $\overline{E}(t)$ を通して時間に依存し，方程式を閉じさせるため，唯一つの Spin σ_0 についても，（2－4）の Hamiltonian から運動方程式を立てると

$$-\frac{d}{d\alpha t}\langle\sigma_0\rangle=\langle\sigma_0\rangle-\tanh F^{*} \tag{3-10}$$

$$F^{*}=\frac{\beta\mu\overline{E}^{*}(t)}{2}=2F \tag{3-11}$$

結局（3－9）と（3－10）の方程式に於ける $\langle\sigma_0\rangle$ の運動が等しいとすることによって，内部 field $\overline{E}(t)$ は self consistent に決定される。

これ等の方程式の static な solution は通常の cluster 近似と全く同等で，$T>T_c$，$T<T_c$ ともに取扱え，Tokunaga -- Matsubara の結果と一致するが，以下では簡単のため $T>T_c$ 即ち para phase を考える。

§ 4. Solution for para electric phase (Static case)

para phase に注目するので方程式を内部 field F の一次まで展開すると（3－9）は

$$-\frac{d}{d\alpha t}\langle\sigma_0\rangle=(1-P_0-2Q_0)\langle\sigma_0\rangle-R_0\langle\sigma_0\sigma_1\sigma_2\rangle$$
$$-F\left\{L_1+2M_1\langle\sigma_0\sigma_1\rangle+N_1\langle\sigma_0\sigma_2\rangle\right\}$$

$$-\frac{d}{d\alpha t}\langle\sigma_0\sigma_1\sigma_2\rangle = -(2P_0+4Q_0+3R_0)\langle\sigma_0\rangle + (3-P_0-2Q_0)$$

$$\langle\sigma_0\sigma_1\sigma_2\rangle - F\{(2M_1+N_1)+2(L_1+M_1+N_1)\langle\sigma_0\sigma_1\rangle$$

$$+(L_1+2M_1)\langle\sigma_0\sigma_2\rangle\}$$

$$-\frac{d}{d\alpha t}\langle\sigma_0\sigma_1\rangle = -2Q_0+2(1-P_0-R_0)\langle\sigma_0\sigma_1\rangle - 2Q_0$$

$$\langle\sigma_0\sigma_2\rangle - F\{2(L_1+M_1+N_1)\langle\sigma_0\rangle + 2M_1\langle\sigma_0\sigma_1\sigma_2\rangle\}$$

$$-\frac{d}{d\alpha t}\langle\sigma_0\sigma_2\rangle = -2P_0-4Q_0\langle\sigma_0\sigma_1\rangle + 2(1-R_0)\langle\sigma_0\sigma_2\rangle$$

$$-F\{4(2M_1+N_1)\langle\sigma_0\rangle + 4L_1\langle\sigma_0\sigma_1\sigma_2\rangle\}$$

(4 − 1)

但し

$$P_0 = \tfrac{1}{4}\{th(K+2K')+2thK+th(K-2K')\}$$

$$Q_0 = \tfrac{1}{4}\{th(K+2K')-th(K-2K')\}$$

$$R_0 = \tfrac{1}{4}\{th(K+2K')-2thK+th(K-2K')\}$$

(4 − 2)

L_1, M_1, N_1 はそれぞれ P_0, Q_0, R_0 に於いて $th\,x$ を $sech^2 x$ に変えたもので，$\langle\sigma_0\sigma_1\sigma_2\sigma_3\rangle$ については省略する。

（3 − 10）も同様に

$$-\frac{d}{d\alpha t}\langle\sigma_0\rangle = \langle\sigma_0\rangle - F^* = \langle\sigma_0\rangle - 2F \qquad (4-3)$$

（4 − 1）は尚非線型であるので，相関関数及び内部 field を平衡値と time dependent な部分に分けて線型化する。

$$<\sigma_0> = <\sigma_0>_0 + \eta_1(t)$$

$$<\sigma_0\sigma_1\sigma_2> = <\sigma_0\sigma_1\sigma_2>_0 + \eta_3(t)$$

$$<\sigma_0\sigma_1> = <\sigma_0\sigma_1>_0 + \eta_2(t) \qquad (4-4)$$

$$<\sigma_0\sigma_2> = <\sigma_0\sigma_2>_0 + \eta'_2(t)$$

$$F = F_0 + \xi(t)$$

結局方程式は

$$\begin{bmatrix} 1-P_0-2Q_0, & -R_0 \\ -(2P_0+4Q_0+3R_0), & 3-P_0-2Q_0 \end{bmatrix}\begin{bmatrix} <\sigma_0>_0 \\ <\sigma_0\sigma_1\sigma_2>_0 \end{bmatrix} = F_0\begin{bmatrix} S \\ T \end{bmatrix}$$

$$S = L_1 + 2M_1<\sigma_0\sigma_1>_0 + N_1<\sigma_0\sigma_2>_0$$

$$T = 2M_1 + N_1 + 2(L_1 + M_1 + N_1)<\sigma_0\sigma_1>_0 + (L_1 + 2M_1)<\sigma_0\sigma_2>_0$$

$$\begin{bmatrix} 2(1-P_0-R_0), & -2Q_0 \\ -4Q_0, & 2(1-R_0) \end{bmatrix}\begin{bmatrix} <\sigma_0\sigma_1>_0 \\ <\sigma_0\sigma_2>_0 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 2Q_0 \\ 2P_0 \end{bmatrix} \qquad (4-5)$$

$$-\frac{d}{d\alpha t}\begin{bmatrix} \eta_1 \\ \eta_3 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1-P_0-2Q_0, & -R_0 \\ -(2P_0+4Q_0+3R_0), & 3-P_0-2Q_0 \end{bmatrix}\begin{bmatrix} \eta_1 \\ \eta_3 \end{bmatrix} - \xi(t)\begin{bmatrix} S \\ T \end{bmatrix} \qquad (4-6)$$

及び

$$<\sigma_0>_0 = F_0^{*} = 2F_0 \qquad (4-7)$$

$$-\frac{d}{d\alpha t}\eta_1 = \eta_1 - 2\xi(t) \qquad (4-8)$$

但し(イ)（4－5）の２体の相関関数の方程式は F_0 の二次の order は無視し，(ロ)（4－6）では para phase を考慮して $<\sigma_0>_0 = <\sigma_0\sigma_1\sigma_2>_0$

$=0$，従って $F_0=0$ とし，㋬ η_2，η_2'，は省略してある。

平衡解は（4－5）と（4－7）を連立させると求まり，結果を Tokunaga － Matsubara の結果と比較するため彼等の 4 Spin cluster の energy level scheme を採用する。それらは（Fig.3参照）

$$\begin{aligned} U &= -2\varepsilon_1 \\ V &= 2\varepsilon_1+\varepsilon_0 \end{aligned} \qquad (4-9)$$

と置き，更に

$$\begin{aligned} a &= \exp(-\beta\varepsilon_0) \\ b &= \exp(-\beta\varepsilon_1) \end{aligned} \qquad (4-10)$$

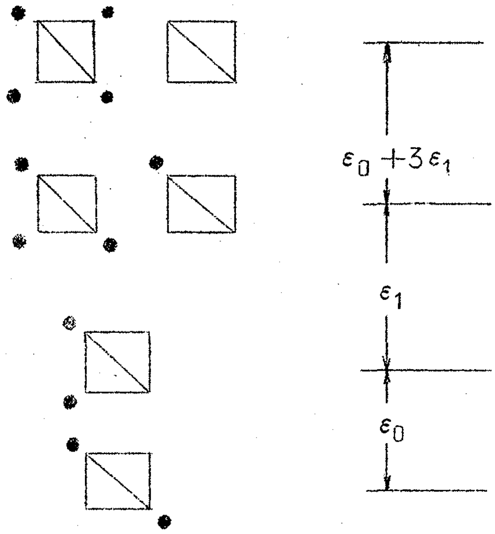

Fig.3 Energy level of PO_4 黒丸は proton。

と定義すると（$\beta={}^1/_{kT}$），我々の平衡解は

$$\begin{aligned} \langle\sigma_0\rangle_0 &= \frac{4(1+ab)}{a^2b^4+4ab+2a+1}F_0 \\ \langle\sigma_0\sigma_1\sigma_2\rangle_0 &= \frac{4(1-ab)}{a^2b^4+4ab+2a+1}F_0 \\ \langle\sigma_0\sigma_1\rangle_0 &= \frac{1-a^2b^4}{a^2b^4+4ab+2a+1} \\ \langle\sigma_0\sigma_2\rangle_0 &= \frac{1-2a+a^2b^4}{a^2b^4+4ab+2a+1} \end{aligned} \qquad (4-11)$$

従って（4－7）と連立させると

$$\langle\sigma_0\rangle_0=\frac{2(ab+1)}{a^2b^4+4ab+2a+1}\langle\sigma_0\rangle_0 \qquad (4-12)$$

転移点 T_c を $\langle\sigma_0\rangle_0 \neq 0$ の解が存在する温度とすると

$$1 = \frac{2(ab+1)}{a^2b^4+4ab+2a+1} \qquad (T=T_c)$$

従って

$$1-2a-a^2b^4=2ab \qquad (T=T_c) \qquad (4-13)$$

となり，Tokunaga − Matsubara の結果に一致する。

同様に（4 −7），（4 − 1 1）に外場Eを加えることによって

$$\langle\sigma_0\rangle_0^E = \frac{\mu E}{kT}\cdot\frac{ab+1}{a^2b^4+2ab+2a-1}$$
$$\langle\sigma_0\sigma_1\sigma_2\rangle_0^E = \frac{\mu E}{kT}\cdot\frac{1-ab}{a^2b^4+2ab+2a-1} \qquad (4-14)$$

故に Polarization が $R=N\mu\langle\sigma_0\rangle_0$ で定義されることに注意して susceptibility χ_0 は

$$\chi_0 = \frac{N\mu^2}{kT}\cdot\frac{ab+1}{a^2b^4+2ab+2a-1} \quad (T>T_c) \qquad (4-15)$$

となり，（5 − 1 3）より $T\to T_c$ のとき $\chi_0\to\infty$。この χ_0 も一致する。

§ 5. Solution for para electric phase (Time dependent Case)

非平衡解を求める。前節で述べた如く para phase では

$$\langle\sigma_0\rangle_0 = \langle\sigma_0\sigma_1\sigma_2\rangle_0 = 0$$
$$F_0 = 0 \qquad (5-1)$$

$\xi(t)$ を決定するため，（4 − 6）と（4 − 8）の $\eta_1(t)$ を等しいとして

$$\xi(t) = \frac{(P_0+2Q_0)\eta_1+R_0\eta_3}{2-S} \qquad (5-2)$$

これを（4 − 6）に代入すると結局，

$$-\frac{d}{d\alpha t}\begin{bmatrix}\eta_1\\ \eta_3\end{bmatrix}=M\begin{bmatrix}\eta_1\\ \eta_3\end{bmatrix} \tag{5-3}$$

M は 2×2 の matrix で，その element は

$$M_{11}=1-\frac{2(P_0+2Q_0)}{2-S},\quad M_{12}=-\frac{2R_0}{2-S}$$

$$M_{21}=-\left\{2P_0+4Q_0+3R_0+\frac{T(P_0+2Q_0)}{2-S}\right\} \tag{5-4}$$

$$M_{22}=3-\left(P_0+2Q_0+\frac{TR_0}{2-S}\right)$$

後の便利の為 static case の方程式も結局

$$M\begin{bmatrix}\langle\sigma_0\rangle_0\\ \langle\sigma_0\sigma_1\sigma_2\rangle_0\end{bmatrix}=0 \tag{5-5}$$

となり，転移点 T_c は次式で定義される

$$|M|=0 \quad (T=T_c) \tag{5-6}$$

さて relaxation time τ は，次の方程式の解である。

$$|M-{}^1\!/_\tau E|=0 \qquad (E:\text{unit matrix}) \tag{5-7}$$

or

$$({}^1\!/_\tau)^2+({}^1\!/_\tau)\,\mathrm{Tr}M+|M|=0$$

従って（5－6）より $T\to T_c$ のとき $|M|\to 0$ から，二つの relaxation time のうち一つ τ_1 は

$$\tau_1\to\infty \quad (T\to T_c)$$

relaxation time τ_1, τ_2 の温度変化は数値計算によると Fig. 4 のようになる。

但しすべての量は（4－10）の parameter a，bで書け，更に Tokunaga－Matsubara の $n \equiv \varepsilon_1/\varepsilon_0 = 5$ の場合を考え，温度T，時間tは各々次のように reduce してある。

$$T \to T^{*} = \frac{kT}{\varepsilon_0},$$

$$t \to t^{*} = \alpha t$$

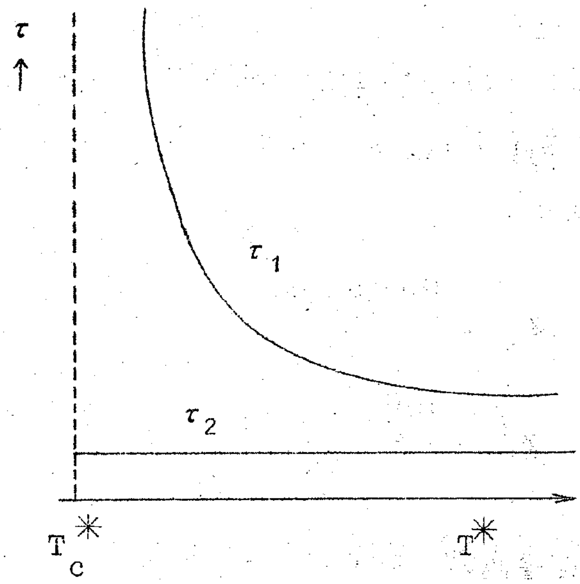

Fig. 4　Relaxation time の温度変化。

この結果によると，τ_2 はほとんど温度変化せず，これは τ_1 が macro な mode に対応しているのに対し，より micro な mode に対応している為と考えられる。

次に susceptibility $\chi(\omega)$を求める。（5－3）を弱い外場Eのもとでの平衡解（4－14）を初期条件として解き relaxation function $\phi(t)$ を求めると

$$\phi(t) \equiv \frac{N\mu\eta_1(t)}{E} = \chi_1 e^{-\alpha t/\tau_1} + \chi_2 e^{-\alpha t/\tau_2}$$

$$\chi_1 = \frac{N\mu}{E} \cdot \frac{(M_{11} - 1/\tau_2)\langle\sigma_0\rangle_0^E + M_{12}\langle\sigma_0\sigma_1\sigma_2\rangle_0^E}{1/\tau_1 - 1/\tau_2} \quad (>0)$$

$$\chi_2 = -\frac{N\mu}{E} \cdot \frac{(M_{11} - 1/\tau_1)\langle\sigma_0\rangle_0^E + M_{12}\langle\sigma_0\sigma_1\sigma_2\rangle_0^E}{1/\tau_1 - 1/\tau_2} \quad (>0)$$

$$\chi_1 + \chi_2 = \frac{N\mu\langle\sigma_0\rangle_0^E}{E} = \chi_0 \tag{5-8}$$

従って susceptibility $\chi(\omega)$は，

$$\chi(\omega) = \phi(0) - i\omega\int_0^\infty \phi(t)\, e^{-i\omega t} dt$$
$$= \frac{\chi_1}{1 + i\omega(\tau_1/\alpha)} + \frac{\chi_2}{1 + i\omega(\tau_2/\alpha)} \tag{5-9}$$

従って，χ_1，χ_2 は二つの mode の static susceptibility χ_0 への寄与を表わしている。詳しくは次節で考えるが，（5－8）に関連して次の量を考える。

$$
\begin{aligned}
\chi_0 &= \frac{N\mu \langle \sigma_0 \rangle_0^E}{E} \to \infty \qquad (T \to T_c) \\
\chi_0' &= \frac{N\mu \langle \sigma_0 \sigma_1 \sigma_2 \rangle_0^E}{E} \to \infty \qquad (T \to T_c)
\end{aligned}
\tag{5-10}
$$

χ_0 は普通の static susceptibility であるが，χ_0' は三体の相関々数についての analogous なもので，（4－14）より共に T_c で発散する。（5－8）を見ると χ_1，χ_2 は χ_0，χ_0' を normal mode に組み変えたものであるが

$$
\begin{aligned}
&\chi_1 \to \infty \qquad (T \to T_c) \\
&\chi_2 \ : \ \text{finite} \ (T \to T_c)
\end{aligned}
\tag{5-11}
$$

を示すことが出来る。

これらの温度変化は数値計算の結果 ~~Fig~~. 5 となる。これによると χ_2 の寄与は非常に小さく，これは χ_1 mode が total polarization の大部分をになっていることを示している。

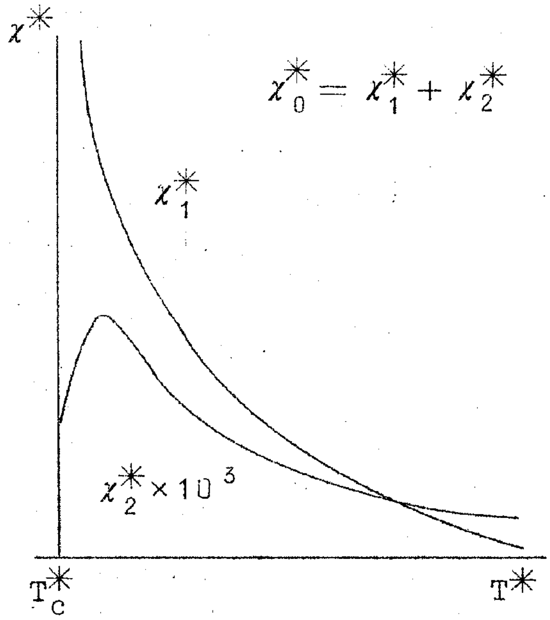

Fig. 5 Susceptibility の温度変化。 $\chi^* = \chi / (N\mu^2 / \varepsilon_0)$。

これら二つの mode の特徴は，τ_1，τ_2 の温度変化も考慮して，(イ) static な場合は，χ_1 mode が χ_0 の大部分をになっている。(ロ) dynamical な場合は，$T \to T_c$ のとき $\chi_1 \to \infty$，$\tau_1 \to \infty$ のため，χ_1 mode の $R_e\,\chi(\omega)$ への寄与は 0 となり（Debye 型），χ_2 の寄与は finite に残るが negligible order である。

§ 6. Generalization

この節では，今までの結果を一般の場合に拡張すると，どういう事が解るかを考える。

話を $T > T_c$ に限り，system のあらゆる独立な奇数体の相関々数を考え（但し波数 $k=0$ mode に couple するもの），それらの平衡値及びそれからのずれを適当に並べた vector を各々

$$\bar{\boldsymbol{\eta}} = \begin{bmatrix} \bar{\eta}_1 \\ \vdots \\ \bar{\eta}_n \end{bmatrix} \quad , \quad \boldsymbol{\eta}(t) = \begin{bmatrix} \eta_1 \\ \vdots \\ \eta_n \end{bmatrix} \tag{6-1}$$

例えば，$\bar{\eta}_1 = \langle\sigma\rangle_0$，$\eta_1(t)$ はその deviation とする。

これらに対する方程式は static な場合は

$$M\bar{\boldsymbol{\eta}} = 0 \tag{6-2}$$

M は適当に定義された $n \times n$ matrix で，転移点 T_c は次式で定義される。

$$|M| = 0 \qquad (T \to T_c) \tag{6-3}$$

外場 E が存在すると，

$$E\bar{\boldsymbol{\eta}}^E = \frac{\mu E}{kT} \boldsymbol{\alpha} \tag{6-4}$$

$\boldsymbol{\alpha}$ は外場がないときの偶数体の相関々数で書かれる vector で，ここでは given とする。

従って static susceptibility χ_0 は

$$\chi_0 = \frac{N\mu\bar{\eta}_1}{E} \tag{6-5}$$

Dynamical な場合の方程式は

$$-\frac{d}{d\alpha t}\boldsymbol{\eta} = M\boldsymbol{\eta} \tag{6-6}$$

従って relaxation time τ は次の方程式の根である。

$$|M - {}^{1}/_{\tau} E| = 0 \quad (E: \text{unit matrix}) \tag{6-7}$$

ところが（6－3）より relaxation time の一つ τ_1 は

$$\tau_1 \to \infty \quad (T \to T_c) \tag{6-8}$$

次に normal mode へ変換を行なうと

$$\boldsymbol{\zeta} = U\boldsymbol{\eta} \;, \qquad \overline{\boldsymbol{\zeta}}^{E} = U\overline{\boldsymbol{\eta}}^{E}$$

$$-\frac{d}{d\alpha t}\boldsymbol{\zeta} = M'\boldsymbol{\zeta} \quad , \quad M' = UMU^{-1} = \begin{pmatrix} {}^{1}/_{\tau_1} & 0 \\ 0 & {}^{1}/_{\tau_n} \end{pmatrix} \tag{6-9}$$

$$M'\overline{\boldsymbol{\zeta}}^{E} = \frac{\mu E}{kT}\boldsymbol{\beta} \quad , \quad \boldsymbol{\beta} = U\boldsymbol{\alpha} \tag{6-10}$$

故に外場Eのもとでの平衡解（6－10）を初期条件として（6－9）をとき，逆変換 U^{-1} で $\boldsymbol{\eta}(t)$ を求めると，特に興味のある $\eta_1(t)$ は

$$\begin{aligned} \eta_1(t) &= \sum_j (U^{-1})_{1j}\, \overline{\zeta}_j^{E}\; e^{-\alpha t/\tau_j} \\ &= \frac{\mu E}{kT}\sum_j (U^{-1})_{1j}\; \tau_j \beta_j\; e^{-\alpha t/\tau_j} \end{aligned} \tag{6-11}$$

となる。$(U^{-1})_{1j}$ は matrix U^{-1} の（1.j）成分である。

従って relaxation function $\phi(t)$ は

$$\begin{aligned} \phi(t) &= \frac{N\mu\eta_1(t)}{E} = \sum_j \chi_j\; e^{-\alpha t/\tau_j} \\ \chi_j &= \frac{N\mu^2}{kT}\cdot (U^{-1})_{1j}\; \tau_j\, \beta_j \end{aligned} \tag{6-12}$$

susceptibility は

$$\chi(\omega)=\sum_j \frac{\chi_j}{1+i\omega(\tau_j/\alpha)} \tag{6−13}$$

χ_j の性質を調べるため，次の量を定義する。

$$\varphi_k \equiv \frac{N\mu\overline{\eta}_k^E}{E}=\frac{N\mu^2}{kT}\cdot\frac{1}{|M|}\sum_m \triangle_{mk}\alpha_m$$

$$\psi_j \equiv \frac{N\mu\overline{\zeta}_j^E}{E}=\frac{N\mu^2}{kT}\tau_j\beta_j \tag{6−14}$$

φ_1 は普通の static susceptibility χ_0 と一致し，φ_k（ $k\neq 1$ ）は奇数体の相関々数に対する analogous なものである（（5−10）参照)。$\triangle_{mk}$ はMの（ mk ）余因子で，ψ_j は normal mode についての susceptibility に当る。

（6 − 1 2）より

$$\chi_j=(U^{-1})_{1j}\psi_j=(U^{-1})_{1j}\sum_k U_{jk}\varphi_k \tag{6−15}$$

ところで，φ_k，ψ_j について（6 − 1 4）より

$$\varphi_k\to\infty\ (T\to T_c) \qquad \text{for all } k$$

$$\psi_1\to\infty\ (T\to T_c) \tag{6−16}$$

（∵ $T\to T_c$ のとき $|M|\to 0$，$\tau_1\to\infty$ ）

更に前節では

$$\psi_j\ (j\neq 1):\ \text{finite}\quad (T\to T_c) \tag{6−17}$$

従って

$$\chi_1\to\infty,\quad \chi_2:\ \text{finite}\quad (T\to T_c)$$

が結論される。この事は φ_k が（6 − 1 6）の如く T_c で singularity を

持つにもかかわらず $\{\varphi_k\}$ をUで変換した $\{\psi_j\}$ では，適当に打消して Total polarization に大きく寄与する ψ_1 mode だけが発散することを意味している。このことは一般の場合には τ_j が不明なため（6－17）は解らないが

$$\chi_0 = \sum_j \chi_j \,, \quad \chi_j \propto \tau_j \tag{6-18}$$

を考えると，polarization に実質的に寄与するのは χ_j のうち一つ χ_1 で，従って丁度 T_c で発散するのは τ_1のみではないかと思われる。

§7. Summary and Discussion

我々は可能な最小の cluster を用いて，二つの relaxation time を持つ relaxation process を得た。Mason の理論は我々の model で云えば（3－10）の運動方程式で内部 field F^* を $\langle\sigma_0\rangle$ に比例するとして selfconsistent に解く場合に当る。これは Mason と同様 T_c で無限大となる唯一つの relaxation time を与える。

relaxation time の分布については，高温では micro な relaxation mode である same order の τ_1，τ_2 から出発して，Polarization に大きく寄与する τ_1 mode のみ無限大となり（Fig. 4），分布が $\tau=\infty$ の方へ拡がる点で定性的には Hill－Ichiki の分布関数と一致する。τ_2 mode は $T=T_c$ で $R_e\,\chi(\omega)$ に有限の寄与をするとはいえ，それは negligible order で，事実上 monodispersive である。

cluster を大きくすると，より higher な相関々数を含み，更に多くの relaxation time を持つ process を得る。すなわち

$$-\frac{d}{d\alpha t}\,\boldsymbol{\eta} = M\boldsymbol{\eta}$$

に於いてMは，高温（$T\to\infty$）にすると

$$M = \begin{pmatrix} 1 & & & 0 \\ & 3 & & \\ & & 5 & \\ 0 & & & \ddots \end{pmatrix}$$

の如く diagonal になり，（2n+1）体の相関々数は $<\sigma>$ と独立に，$\tau_n = [(2n+1)\alpha]^{-1}$ で減衰し，温度が下るにつれ $<\sigma>$ と coupleし始める。しかし我々の計算からの類推ではより短い τ の mode を加えることによって，τ_c で発散する τ の縮退は期待出来ないように思われる。

一方 Nishikawa は fluctuation の非線型効果を考慮して polydispersive な T_c で発散する縮退した τ を得ているが，我々の簡単な model では，これについて論ずることが出来ない。

又 Kawasaki－Yamada は long range interaction を持つ Ising Spin System で force range の逆数 r についての展開から τ の分布を得ているが，やはり polydispersive な部分の寄与は小さく，事実上 monodispersion の結論を得ているように思われる。

我々の簡単な model では，τ の分布が $T \to T_c$ につれて次々に $\tau = \infty$ に広がって行くのか，或は一つ又は少数の mode だけが他の τ から離れて，$\tau = \infty$ になるのか，もちろん結論出来ないが，我々の現象論[10]を考えると，もともと τ の分布があるところに分子場が働き slowing down が起る場合には，前者の可能性がある。更に short range interaction で τ の分布が生じ，それが long range interaction によって $\tau = \infty$ の方へひきづられるという可能性もあるのではないかと思われる。

Static な場合については，我々の結果は $T > T_c$，$T < T_c$ を通じて Tokunaga－Matsubara の結果と一致する。

ここでは ferro phase を問題にしなかったが，$T < T_c$ では内部 field の存在のため，$<\sigma_0>$，$<\sigma_0\sigma_1\sigma_2>$ に，$<\sigma_0\sigma_1>$，$<\sigma_0\sigma_2>$ も couple し，一般には四つの relaxation time が存在する。

最後に，有益な suggestion をしていただいた松原先生に感謝します。

References

(1) W. P. Mason, Phys. Rev. 72 (1947), 854

(2) H. Akao and T. Sasaki, J. Chem. Phys. 23 (1955), 2210

(3) R. M. Hill and S. K. Ichiki, Phys. Rev. 128 (1962), 1140
130 (1963), 150

吉光浩二
(4) K.Nishikawa, Prog. Theor. Phys. 38 (1967),
(5) K.Kawasaki and T.Yamada, preprint
(6) M.Tokunaga and T.Matsubara, Prog. Theor. Phys. 35 (1966), 581
(7) M.Suzuki, 物性研究 Vol. 5 no.1 (1965), 38
(8) R.J.Glauber, J.Math. Phys. 4 (1963), 294
(9) M.Suzuki, preprint
N.Matsudaira, to be published in Canad. J.Phys. (1967)
J.Phys. Soc. Japan 23 (1967), 232
(10) T.Matsubara and K.Yoshimitsu, Prog. Theor. Pbyo. 37 (1967), 634